

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-188982

(43)公開日 平成10年(1998)7月21日

(51)Int.Cl.⁶

H 0 1 M 4/58
4/02
10/40

識別記号

F I

H 0 1 M 4/58
4/02
10/40

C
Z

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平8-357964

(22)出願日

平成8年(1996)12月27日

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72)発明者 渡辺 浩志

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 藤本 洋行

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 砂川 拓也

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 松尾 智弘

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池

(57)【要約】

【構成】粒子表面のリチウムと遷移元素の原子比及び粒
子内部のリチウムと遷移元素の原子比がいずれも0.9
～1.2であり、且つ前者の原子比が後者の原子比より
も大きいリチウムと遷移元素との複合酸化物が正極活物
質として使用されている。

【効果】充放電サイクル特性に極めて優れたりチウム二
次電池が提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】リチウムと、コバルト、ニッケル、マンガン、チタン、バナジウム、クロム、鉄、銅及び亜鉛よりなる群から選ばれた少なくとも1種の遷移元素との複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池において、前記複合酸化物の粒子表面のリチウムと遷移元素の原子比及び粒子内部のリチウムと遷移元素の原子比がいずれも0.9～1.2であり、且つ前者の原子比が後者の原子比よりも大きいことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】前記複合酸化物が、リチウムと、コバルト、ニッケル及びマンガンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の遷移元素との複合酸化物である請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項3】前記複合酸化物が、 $Li_aCo_{1-x-y}Ni_xMn_yO_2$ （但し、 $0.9 \leq a \leq 1.2$ 、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$ 、 $0 \leq x+y \leq 1$ ）である請求項1記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、リチウムと、コバルト、ニッケル、マンガン、チタン、バナジウム、クロム、鉄、銅及び亜鉛よりなる群から選ばれた少なくとも1種の遷移元素との複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池に係わり、詳しくはこの種の電池の充放電サイクル特性を改善することを目的とした、複合酸化物の改良に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、リチウム二次電池が、アルカリ水溶液を電解液として使用するアルカリ電池と異なり、水の分解電圧を考慮する必要がないために、正極活物質を適宜選定することにより、高電圧設計が可能であるなどの理由から、注目されている。

【0003】而して、リチウム二次電池の正極活物質としては、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ などのリチウムと遷移元素との原子比が1:1の複合酸化物がよく知られている。

【0004】しかしながら、この種の複合酸化物を使用したリチウム二次電池には、充放電サイクル特性が良くないという問題がある。この種の複合酸化物は、電解液と反応したり、充放電の繰り返しにより結晶構造が変化したりして、劣化し易いからである。

【0005】 $LiCoO_2$ の充放電サイクル特性を改善した複合酸化物として、 Li_xCoO_2 （ $1.05 \leq x \leq 1.3$ ）が提案されている（特開平3-127454号公報参照）。リチウムとコバルトの原子比（リチウム原子/コバルト原子）を1より大きくすることにより、結晶構造の安定化を図ったものである。

【0006】しかしながら、本発明者らが検討した結果、 Li_xCoO_2 （ $1.05 \leq x \leq 1.3$ ）を正極活

物質として使用しても、充放電サイクル特性に極めて優れたリチウム二次電池は得られないことが分かった。

【0007】したがって、本発明は、充放電サイクル特性に極めて優れたリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明に係るリチウム二次電池（以下、「本発明電池」と称する）は、リチウムと、コバルト、ニッケル、マンガン、チタン、バナジウム、クロム、鉄、銅及び亜鉛よりなる群から選ばれた少なくとも1種の遷移元素との複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池において、前記複合酸化物の粒子表面のリチウムと遷移元素の原子比及び粒子内部のリチウムと遷移元素の原子比がいずれも0.9～1.2であり、且つ前者の原子比が後者の原子比よりも大きいことを特徴とする。なお、本明細書において、リチウムと遷移元素の原子比とは、リチウム原子と遷移元素原子との比の値（リチウム原子/遷移元素原子）をいう。

【0009】上記複合酸化物としては、組成式 $Li_aCo_{1-x-y}Ni_xMn_yO_2$ （但し、 $0.9 \leq a \leq 1.2$ 、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$ 、 $0 \leq x+y \leq 1$ ）で表される、リチウムと、コバルト、ニッケル及びマンガンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の遷移元素との複合酸化物が例示される。

【0010】粒子表面のリチウムと遷移元素の原子比及び粒子内部のリチウムと遷移元素の原子比がいずれも0.9～1.2に規制される。これらの原子比が0.9未満の場合は、容量が減少する。一方、1.2を超えた場合は、過剰なリチウムが偏析相を生成して結晶構造が不均一になるため充放電サイクル特性が低下する。

【0011】本発明の特徴は、リチウムと遷移元素との複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池の充放電サイクル特性を改善するために、粒子表面のリチウムと遷移元素の原子比が粒子内部のリチウムと遷移元素の原子比より大きい複合酸化物を正極活物質として使用した点にある。それゆえ、負極材料、電解液などの電池を構成する他の材料については特に制限は無く、リチウム二次電池用として従来使用され、或いは提案されている種々の材料を使用することが可能である。

【0012】電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、スルホラン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン及び1,3-ジオキソラン又はこれらの2種以上の混合溶媒に、電解質として $LiCF_3SO_3$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 又は $LiCF_3(CF_2)_3SO_3$ を溶かした溶液が例示される。

【0013】負極材料としては、金属リチウム；リチウ

ムーアルミニウム合金等のリチウム合金；及び黒鉛、コクス等の炭素材料が例示される。

【0014】上述の如き構成の本発明電池が充放電サイクル特性に優れる理由は、定かでないが、次の如く推察される。

【0015】粒子内部のリチウムと遷移元素の原子比と、粒子表面のリチウムと遷移元素の原子比とが同一の複合酸化物の場合、すなわち粒子全体が均一な組成の複合酸化物の場合は、充放電時の結晶構造の安定性は粒子表面と粒子内部とで等しいように思われるがちであるが、実際には、電解液に接する粒子表面は、粒子内部に比べて、化学的に高活性（不安定）である。特に、充放電時に複合酸化物と電解液との間を往来するリチウムイオン（ Li^+ ）は、粒子表面では結晶中に強固に束縛された状態ではなく、溶媒などにより、粒子内部に比べて、化学的に不安定な状態にある。このような粒子表面が化学的に不安定な複合酸化物は、電解液と反応したり、充放電の繰り返しにより結晶構造が変化したりして、劣化し易い。

【0016】一方、粒子表面のリチウムと遷移元素の原子比が粒子内部のリチウムと遷移元素の原子比よりも大きいリチウム・遷移元素複合酸化物の場合は、粒子表面の方が粒子内部に比べてリチウムイオンを安定化し易い。このため、粒子内部のリチウムイオンが粒子表面に引きつけられて粒子表面が安定化するので、劣化しにくい。

【0017】但し、粒子内部のリチウムと遷移元素の原子比と粒子表面のリチウムと遷移元素の原子比とに過大な差があると、粒子表面と粒子内部との結晶構造の連続性が低下するために、粒子内部のリチウムイオンを粒子表面が引きつけにくくなり、粒子表面の安定化が阻害される。本発明における複合酸化物は、粒子表面のリチウムと遷移元素の原子比及び粒子内部のリチウムと遷移元素の原子比がいずれも0.9～1.2であり、原子比の差は最大でも0.3と小さいので、原子比の差が過大なために粒子表面の安定化が阻害されるというようなことはない。

【0018】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0019】（実験1）この実験では、本発明をリチウムとコバルトとの複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池に適用した場合の効果について調べた。

【0020】炭酸リチウムと水酸化コバルトとを、リチウムとコバルトの原子比1:1で混合し、空気中にて8

50°Cで20時間加熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、平均粒径5μmの LiCO_2 を得た。また、炭酸リチウムと水酸化コバルトとを、リチウムとコバルトの原子比1.1:1で混合し、空気中にて850°Cで20時間加熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、平均粒径1μmの $\text{Li}_{1.1}\text{CoO}_2$ を得た。次いで、 LiCO_2 と $\text{Li}_{1.1}\text{CoO}_2$ とを、重量比9:1で充分に混合し、空気中にて700°Cで10時間加熱処理して、粒子表面が $\text{Li}_{1.1}\text{CoO}_2$ からなり、粒子内部が LiCO_2 からなるリチウムとコバルトとの複合酸化物を得た。この複合酸化物と、導電剤としてのアセチレンブラックと、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを、重量比9.0:6.4で混合して正極合剤を調製し、この正極合剤を成形圧2トン/cm²で直径20mmの円盤状に加圧成形し、250°Cで2時間加熱処理して、正極を作製した。

【0021】金属リチウムの圧延板を直径20mmの円盤状に打ち抜いて、負極を作製した。

【0022】プロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンとの体積比1:1の混合溶媒に、 LiClO_4 （過塩素酸リチウム）を1モル/リットル溶かして、電解液を調製した。

【0023】上記の正極、負極及び電解液を用いて、扁平形のリチウム二次電池（本発明電池）A1を作製した（電池寸法：外径20.0mm；厚み2.5mm）。セパレータには、ポリプロピレン製の多孔膜を使用した。

【0024】さらに、表1に示す種々の複合酸化物を先と同様にして調製し、これらを正極活物質として使用して、本発明電池A2～A6及び比較電池B1～B11を作製した。使用した複合酸化物はいずれも、粒子内部を構成すべき平均粒径5μmのリチウムとコバルトとの複合酸化物と、粒子表面を構成すべき平均粒径1μmのリチウムとコバルトとの複合酸化物とを、重量比9:1で混合し、加熱処理して作製したものである。なお、粒子表面と粒子内部とが同一の組成の複合酸化物も、平均粒径が異なる2つの同組成のリチウムとコバルトとの複合酸化物を、混合し、加熱処理して作製したものである。

【0025】上記の本発明電池A1～A6及び比較電池B1～B11について、3mAで4.3Vまで充電した後、3mAで3Vまで放電する工程を1サイクルとする充放電サイクル試験を行い、各電池の充放電サイクル寿命及び最大放電容量を求めた。充放電サイクル寿命は、最大放電容量の80%に放電容量が低下するまでの充放電サイクル数もって評価した。結果を表1に示す。

【0026】

【表1】

電池	LiとCoの原子比		充放電サイクル 寿命(回)	最大放電容量 (mA h/g)
	粒子内部	粒子表面		
A1	1.0	1.1	151	136
A2	1.0	1.2	153	135
A3	0.9	1.0	152	132
A4	0.9	1.1	152	132
A5	0.9	1.2	152	133
A6	1.1	1.2	151	134
B1	0.8	0.8	85	117
B2	0.9	0.9	125	130
B3	1.0	1.0	136	136
B4	1.1	1.1	138	137
B5	1.2	1.2	135	137
B6	1.3	1.3	135	138
B7	1.0	0.8	132	135
B8	1.0	1.3	133	136
B9	1.2	0.9	135	137
B10	1.2	1.0	136	136
B11	1.2	1.1	135	137

【0027】表1に示すように、本発明電池A1～A6は、比較電池B1～B11に比べて、充放電サイクル寿命が長い。この事実から、粒子表面のリチウムとコバルトの原子比が粒子内部のリチウムとコバルトの原子比よりも大きいリチウムとコバルトとの複合酸化物を正極活物質として使用することにより、充放電サイクル特性に極めて優れたりチウム二次電池が得られることが分かる。

【0028】(実験2)この実験では、本発明をリチウムとニッケルとの複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池に適用した場合の効果について調べた。

【0029】水酸化コバルトに代えて水酸化ニッケルを

使用し、酸素雰囲気中にて加熱処理したこと以外は実験1と同様にして、表2に示す粒子表面及び／又は粒子内部の組成が互いに異なるリチウムとニッケルとの複合酸化物を作製し、これらの各複合酸化物を正極活物質として使用して、本発明電池A7～A12及び比較電池B12～B22を作製した。次いで、各電池について実験1と同じ条件の充放電サイクル試験を行い、各電池の充放電サイクル寿命及び最大放電容量を求めた。結果を表2に示す。

【0030】

【表2】

電池	LiとNiの原子比		充放電サイクル 寿命(回)	最大放電容量 (mA h/g)
	粒子内部	粒子表面		
A7	1.0	1.1	147	181
A8	1.0	1.2	146	182
A9	0.9	1.0	144	180
A10	0.9	1.1	144	180
A11	0.9	1.2	142	180
A12	1.1	1.2	143	182
B12	0.8	0.8	65	163
B13	0.9	0.9	122	180
B14	1.0	1.0	129	182
B15	1.1	1.1	134	184
B16	1.2	1.2	134	185
B17	1.3	1.3	133	185
B18	1.0	0.8	128	180
B19	1.0	1.3	129	179
B20	1.2	0.9	132	183
B21	1.2	1.0	133	181
B22	1.2	1.1	132	181

【0031】表2に示すように、本発明電池A7～A12は、比較電池B12～B22に比べて、充放電サイクル寿命が長い。この事実から、粒子表面のリチウムとニッケルの原子比が粒子内部のリチウムとニッケルの原子比よりも大きいリチウムとニッケルとの複合酸化物を正極活物質として使用することにより、充放電サイクル特性に極めて優れたりチウム二次電池が得られることが分かる。

【0032】(実験3)この実験では、本発明をリチウムとコバルトとニッケルとの複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池に適用した場合の効果について調べた。

【0033】複合酸化物合成原料として、炭酸リチウム、水酸化コバルト及び水酸化ニッケルを使用したこと以外は実験1と同様にして、表3に示す粒子表面及び／又は粒子内部の組成が互いに異なるリチウムとコバルト

とニッケルとの複合酸化物を作製し、これらの各複合酸化物を正極活物質として使用して、本発明電池A13～A18及び比較電池B23～B33を作製した。なお、複合酸化物を作製する際の水酸化コバルトと水酸化ニッケルとの混合モル比は全て、9:1とした。次いで、各

電池について実験1と同じ条件の充放電サイクル試験を行い、各電池の充放電サイクル寿命及び最大放電容量を求めた。結果を表3に示す。

【0034】

【表3】

電池	Liと、Co及びNiとの原子比		充放電サイクル寿命(回)	最大放電容量(mAh/g)
	粒子内部	粒子表面		
A13	1.0	1.1	152	138
A14	1.0	1.2	153	138
A15	0.9	1.0	153	132
A16	0.9	1.1	152	132
A17	0.9	1.2	152	133
A18	1.1	1.2	152	136
B23	0.8	0.8	87	119
B24	0.9	0.9	126	133
B25	1.0	1.0	136	139
B26	1.1	1.1	137	138
B27	1.2	1.2	135	136
B28	1.3	1.3	134	135
B29	1.0	0.8	134	136
B30	1.0	1.3	135	133
B31	1.2	0.9	135	135
B32	1.2	1.0	137	135
B33	1.2	1.1	135	135

【0035】表3に示すように、本発明電池A13～A18は、比較電池B23～B33に比べて、充放電サイクル寿命が長い。この事実から、粒子表面のリチウムとコバルト及びニッケルとの原子比が粒子内部のリチウムとコバルト及びニッケルとの原子比よりも大きいリチウムとコバルトとニッケルとの複合酸化物を正極活物質として使用することにより、充放電サイクル特性に極めて優れたりチウム二次電池が得られることが分かる。

【0036】(実験4)この実験では、本発明をリチウムとコバルトとニッケルとマンガンとの複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池に適用した場合の効果について調べた。

【0037】複合酸化物合成原料として、炭酸リチウム、水酸化コバルト、水酸化ニッケル及び二酸化マンガ

ンを使用し、酸素雰囲気中にて加熱処理したこと以外は実験1と同様にして、表4に示す粒子表面及び/又は粒子内部の組成が互いに異なるリチウムとコバルトとニッケルとマンガンとの複合酸化物を作製し、これらの各複合酸化物を正極活物質として使用して、本発明電池A19～A24及び比較電池B34～B44を作製した。なお、複合酸化物を作製する際の水酸化コバルトと水酸化ニッケルと二酸化マンガンとの混合モル比は全て、1:7:2とした。次いで、各電池について実験1と同じ条件の充放電サイクル試験を行い、各電池の充放電サイクル寿命及び最大放電容量を求めた。結果を表4に示す。

【0038】

【表4】

電池	Liと、Co、Ni及びMnとの原子比		充放電サイクル寿命(回)	最大放電容量(mAh/g)
	粒子内部	粒子表面		
A19	1.0	1.1	145	181
A20	1.0	1.2	147	182
A21	0.9	1.0	144	179
A22	0.9	1.1	145	180
A23	0.9	1.2	145	180
A24	1.1	1.2	145	181
B34	0.8	0.8	67	163
B35	0.9	0.9	124	180
B36	1.0	1.0	127	182
B37	1.1	1.1	133	182
B38	1.2	1.2	136	184
B39	1.3	1.3	132	184
B40	1.0	0.8	130	181
B41	1.0	1.3	129	182
B42	1.2	0.9	132	182
B43	1.2	1.0	133	183
B44	1.2	1.1	132	183

【0039】表4に示すように、本発明電池A19～A24は、比較電池B34～B44に比べて、充放電サイクル寿命が長い。この事実から、粒子表面のリチウムとコバルト、ニッケル及びマンガンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の遷移元素との複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池に適用した場合の効果について調べたが、本発明で規定する他の複合酸化物を使用したりチウム二次電池についても、複合酸化物の粒子表面のリチウムと遷移元素の原子比及び粒子内部のリチウムと遷移元素の原子比をいずれも0.9～1.2とし、且つ前者の原子比を後者の原子比よりも大きくすることにより、充放電サイクル特性に極めて優れたりチウム二次電池が得られることを別途確認した。

【0040】上記の実験1～4では、粒子表面と粒子内部とが同一の組成の複合酸化物として、平均粒径が異なる2つの同組成の複合酸化物粉末を、混合し、加熱処理して作製したものを使用したが、平均粒径が5μmの複合酸化物粉末をそのまま使用した場合も、ほぼ同じ結果が得られることを別途確認した。

フロントページの続き

(72)発明者 能間 俊之

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 西尾 晃治

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

【0041】上記の実験1～4では、本発明を、リチウムと、コバルト、ニッケル及びマンガンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の遷移元素との複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池に適用した場合の効果について調べたが、本発明で規定する他の複合酸化物を使用したりチウム二次電池についても、複合酸化物の粒子表面のリチウムと遷移元素の原子比及び粒子内部のリチウムと遷移元素の原子比をいずれも0.9～1.2とし、且つ前者の原子比を後者の原子比よりも大きくすることにより、充放電サイクル特性に極めて優れたりチウム二次電池が得られることを別途確認した。

【0042】

【発明の効果】本発明によれば、充放電サイクル特性に極めて優れたりチウム二次電池が提供される。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **10-188982**

(43)Date of publication of application : **21.07.1998**

(51)Int.CI. H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : **08-357964** (71)Applicant : **SANYO ELECTRIC CO LTD**

(22)Date of filing : **27.12.1996** (72)Inventor : **WATANABE HIROSHI
FUJIMOTO HIROYUKI
SUNAKAWA TAKUYA
NOMA TOSHIYUKI
NISHIO KOJI**

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery, in which a compound oxide is hard to be deteriorated and which has remarkably excellent charge and discharge cycle characteristics, by using a compound oxide of Li and transition element such as Co, Ni, Mn as a positive electrode active material, and regulating the atomic ratio of Li to the transition element on the surface and inside of particles of the compound oxide.

SOLUTION: A compound oxide of Li and one or more kinds of transition element such as Co, Ni, Mn, Ti, V, Cr, Fe, Sn and Zn is used as a positive electrode active material so as to form a lithium secondary battery. In this case, in the compound oxide, the atomic ratios of Li to the transition element on the surface and inside the particles are set at 0.9-1.2, and the former atomic ratio is set larger than the latter atomic ratio. As the compound oxide, $\text{Li}_{a}\text{Co}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0.9 \leq a \leq 1.2$, $x \geq 0$, $y \geq 0$, $0 \leq x+y \leq 1$) is preferable.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] **07.08.2000**

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3301931
[Date of registration] 26.04.2002
[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]
[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The lithium secondary battery which each of lithiums on the front face of a particle of said multiple oxide, atomic ratios of a transition element, and the lithiums inside a particle and the atomic ratios of a transition element are 0.9-1.2, and is characterized by the former atomic ratio being larger than the latter atomic ratio in the lithium secondary battery which uses as positive active material a multiple oxide with at least one sort of transition elements chosen from the group which consists of a lithium, cobalt and nickel, manganese, titanium, vanadium, chromium, iron, copper, and zinc.

[Claim 2] The lithium secondary battery according to claim 1 said whose multiple oxide is a multiple oxide of a lithium and at least one sort of transition elements chosen from the group which it becomes from cobalt, nickel, and manganese.

[Claim 3] The lithium secondary battery according to claim 1 said whose multiple oxide is $\text{Li}_{\alpha} \text{Co}_{1-x-y} \text{Ni}_x \text{Mn}_y \text{O}_2$ (however, $0.9 \leq \alpha \leq 1.2$, $x \geq 0$, $y \geq 0$, $0 \leq x+y \leq 1$).

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] This invention relates to amelioration of the multiple oxide aiming at improving the charge-and-discharge cycle property of this kind of cell in detail with respect to the lithium secondary battery which uses as positive active material a multiple oxide with at least one sort of transition elements chosen from the group which consists of a lithium, cobalt and nickel, manganese, titanium, vanadium, chromium, iron, copper, and zinc.

[0002]

[Description of the Prior Art] since a lithium secondary battery does not need to take the decomposition voltage of water into consideration in recent years unlike the alkaline cell which uses an alkali water solution as the electrolytic solution, a high-voltage design is possible by selecting positive active material suitably -- etc. -- it is observed from the reason.

[0003] **(ing) -- as the positive active material of a lithium secondary battery -- LiCoO_2 and LiNiO_2 etc. -- the multiple oxide of 1:1 is well known for the atomic ratio of a lithium and a transition element.

[0004] However, there is a problem that a charge-and-discharge cycle property is not good in the lithium secondary battery which used this kind of multiple oxide. It is because this kind of multiple oxide reacts with the electrolytic solution, or the crystal structure changes with the repeats of charge and discharge and it is easy to deteriorate.

[0005] LiCoO_2 As a multiple oxide which has improved the charge-and-discharge cycle property, $\text{Li}_{1-x} \text{Co}_x \text{O}_2$ ($1.05 \leq x \leq 1.3$) is proposed (refer to JP,3-127454,A). Stabilization of the crystal structure is attained by making the atomic ratio (Li atom / Co atom) of a

lithium and cobalt larger than 1.

[0006] However, even if it used $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ ($1.05 \leq x \leq 1.3$) as positive active material as a result of this invention persons' examination, it turned out that the lithium secondary battery which was extremely excellent in the charge-and-discharge cycle property is not obtained.

[0007] Therefore, this invention aims at offering the lithium secondary battery which was extremely excellent in the charge-and-discharge cycle property.

[0008]

[Means for Solving the Problem] The lithium secondary battery (the "this invention cell" is called hereafter) concerning this invention In the lithium secondary battery which uses as positive active material a multiple oxide with at least one sort of transition elements chosen from the group which consists of a lithium, cobalt and nickel, manganese, titanium, vanadium, chromium, iron, copper, and zinc Each of lithiums on the front face of a particle of said multiple oxide, atomic ratios of a transition element, and the lithiums inside a particle and the atomic ratios of a transition element are 0.9-1.2, and the former atomic ratio is characterized by being larger than the latter atomic ratio. In addition, in this specification, a lithium and the atomic ratio of a transition element say the value (Li atom / transition element atom) of the ratio of a lithium atom and a transition element atom.

[0009] As the above-mentioned multiple oxide, a multiple oxide with at least one sort of transition elements chosen from the lithium and the group which consists of cobalt, nickel, and manganese expressed with empirical formula $\text{Li}_a \text{Co}_{1-x-y} \text{Ni}_x \text{Mn}_y \text{O}_2$ (however, $0.9 \leq a \leq 1.2$, $x \geq 0$, $y \geq 0$, $0 \leq x+y \leq 1$) is illustrated.

[0010] Each of lithiums on the front face of a particle, atomic ratios of a transition element, and the lithiums inside a particle and the atomic ratios of a transition element are regulated by 0.9-1.2. When these atomic ratios are less than 0.9, capacity decreases. On the other hand, when 1.2 is exceeded, since a superfluous lithium generates a segregation phase and the crystal structure becomes an ununiformity, a charge-and-discharge cycle property falls.

[0011] In order to improve the charge-and-discharge cycle property of the lithium secondary battery which uses the multiple oxide of a lithium and a transition element as positive active material, the lithium on the front face of a particle and the atomic ratio of a transition element have the description of this invention in the point which used the larger multiple oxide than the lithium inside a particle, and the atomic ratio of a transition element as positive active material. So, it is possible to use the various ingredients which especially a limit does not have about other ingredients which constitute cells, such as a negative-electrode ingredient and the electrolytic solution, and are conventionally used as an object for lithium secondary batteries, or are proposed.

[0012] As the electrolytic solution, ethylene carbonate, propylene carbonate, Butylene carbonate, dimethyl carbonate, ethyl methyl carbonate, To diethyl carbonate, sulfolane, 1, 2-dimethoxyethane, tetrahydrofuran and 1, and 3-dioxolanes or two or more sorts of these mixed solvents They are $\text{LiCF}_3 \text{SO}_3$, LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, and $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ as an electrolyte salt. Or $\text{LiCF}_3 \text{Li}(\text{CF}_2\text{SO}_2)_3$ The melted solution is illustrated.

[0013] As a negative-electrode ingredient, carbon materials, such as lithium alloy [, such as a metal lithium; lithium-aluminium alloy,]; and a graphite, and corks, are illustrated.

[0014] The reason like **** this invention cell of a configuration is excellent in a charge-and-discharge cycle property is guessed as following, although it is not certain.

[0015] Although it tends to be thought that the stability of the crystal structure at the time of charge and discharge is with a particle front face and the interior of a particle, and is equal when the lithium inside a particle, the atomic ratio of a transition element, and the lithium on the front face of a particle and the atomic ratio of a transition element are the same multiple oxides (i.e., when the whole particle is the multiple oxide of a uniform presentation), the particle front face which touches the electrolytic solution is high activity (unstable) chemically in fact compared with the interior of a particle. On a particle front face, it will be firmly restricted during a crystal by especially the lithium ion (Li^+) that comes and goes between a multiple oxide and the electrolytic solutions at the time of charge and discharge, and it will be in an unstable condition chemically by a solvation etc. compared with the interior of a particle. Such a particle front face reacts with the electrolytic solution chemically, or the crystal structure changes with the repeats of charge and discharge, and an unstable multiple oxide tends to deteriorate.

[0016] On the other hand, as for the case of a lithium and a transition element multiple oxide with larger lithium on the front face of a particle and atomic ratio of a transition element than the lithium inside a particle, and the atomic ratio of a transition element, the direction of a particle front face tends to stabilize a lithium ion compared with the interior of a particle. For this reason, since it is drawn on a particle front face by the lithium ion inside a particle and a particle front face is stable, it is hard to deteriorate.

[0017] However, if there is an excessive difference in the lithium inside a particle, the atomic ratio of a transition element, the lithium on the front face of a particle, and the atomic ratio of a transition element, in order for the continuity of the crystal structure a particle front face and inside a particle to fall, a particle front face stops being able to draw the lithium ion inside a particle easily, and stabilization on the front face of a particle is checked. Each of lithiums on the front face of a particle, atomic ratios of a transition element, and the lithiums inside a particle and the atomic ratios of a transition element of the multiple oxide in this invention are 0.9-1.2, and the difference of an atomic ratio seems not to say at the maximum that stabilization on the front face of a particle is checked with 0.3 since it is small, and the difference of an atomic ratio is excessive.

[0018]

[Example] It is possible to change this invention suitably in the range which is not limited to the following example at all and does not change the summary, and to carry out hereafter, although this invention is further explained to a detail based on an example.

[0019] (Experiment 1) In this experiment, it investigated about the effectiveness at the time of applying this invention to the lithium secondary battery which uses the multiple oxide of a lithium and cobalt as positive active material.

[0020] It mixes with a lithium by the atomic ratio 1:1 of cobalt, a lithium carbonate and cobalt hydroxide are heat-treated by 850-degreeC in air for 20 hours, an Ishikawa style stone mill mortar grinds, and it is LiCoO_2 with a mean particle diameter of 5 micrometers. It obtained. Moreover, it mixes with a lithium by the atomic ratio 1.1:1 of cobalt, a lithium carbonate and cobalt hydroxide are heat-treated by 850-degreeC in air for 20 hours, an Ishikawa style stone mill mortar grinds, and it is $\text{Li}_{1.1}\text{CoO}_2$ with a mean particle diameter of 1 micrometer. It obtained. subsequently, LiCoO_2 $\text{Li}_{1.1}\text{CoO}_2$

the weight ratio 9:1 -- enough -- mixing -- the inside of air -- 700-degreeC -- 10 hours -- heat-treating -- a particle front face -- Li1.1 CoO₂ from -- becoming -- the interior of a particle -- LiCoO₂ from -- the multiple oxide of the becoming lithium and cobalt was obtained. this multiple oxide, the acetylene black as an electric conduction agent, and the polyvinylidene fluoride as a binder -- the weight ratio 90:6:4 -- mixing -- a positive electrode -- a mixture -- preparing -- this positive electrode -- a mixture -- moulding pressure 2 t/cm² Pressing was carried out to discoid with a diameter of 20mm, it heat-treated by 250-degreeC for 2 hours, and the positive electrode was produced.

[0021] The rolled plate of a metal lithium was pierced to discoid with a diameter of 20mm, and the negative electrode was produced.

[0022] LiClO₄ [one mol / l] (lithium perchlorate) was melted l. to the mixed solvent of the volume ratio 1:1 of propylene carbonate and 1 and 2-dimethoxyethane, and the electrolytic solution was prepared to it.

[0023] The lithium secondary battery (this invention cell) A1 of a flat form was produced using a positive electrode, an above-mentioned negative electrode, and the above-mentioned electrolytic solution (cell dimension:; with an outer diameter of 20.0mm thickness of 2.5mm). The porous film made from polypropylene was used for the separator.

[0024] Furthermore, the various multiple oxides shown in Table 1 were prepared like the point, these were used as positive active material, and this invention cells A2-A6 and the comparison cells B1-B11 were produced. Each used multiple oxide mixes, heat-treats and produces the multiple oxide of the lithium of 5 micrometers of mean diameters and cobalt which should constitute the interior of a particle, and the multiple oxide of the lithium of 1 micrometer of mean diameters and cobalt which should constitute a particle front face by the weight ratio 9:1. In addition, the multiple oxide of the same presentation also mixes the multiple oxide of the lithium of these two presentations and cobalt with which mean diameters differ, and a particle front face and the interior of a particle heat-treat it, and produce.

[0025] About above-mentioned this invention cells A1-A6 and comparison cells B1-B11, after charging to 4.3V by 3mA, the charge-and-discharge cycle trial which makes 1 cycle the process which discharges to 3V by 3mA was performed, and the charge-and-discharge cycle life and the maximum discharge capacity of each cell were calculated. It was estimated that a charge-and-discharge cycle life was also at the number of charge-and-discharge cycles until discharge capacity falls to 80% of the maximum discharge capacity. A result is shown in Table 1.

[0026]

[Table 1]

電池	LiとCoの原子比		充放電サイクル 寿命(回)	最大放電容量 (mA h/g)
	粒子内部	粒子表面		
A1	1.0	1.1	151	136
A2	1.0	1.2	153	135
A3	0.9	1.0	152	132
A4	0.9	1.1	152	132
A5	0.9	1.2	152	133
A6	1.1	1.2	151	134
B1	0.8	0.8	85	117
B2	0.9	0.9	125	130
B3	1.0	1.0	136	136
B4	1.1	1.1	138	137
B5	1.2	1.2	135	137
B6	1.3	1.3	135	138
B7	1.0	0.8	132	135
B8	1.0	1.3	133	136
B9	1.2	0.9	135	137
B10	1.2	1.0	136	136
B11	1.2	1.1	135	137

[0027] As shown in Table 1, this invention cells A1-A6 have a long charge-and-discharge cycle life compared with the comparison cells B1-B11. This fact shows that the lithium secondary battery the lithium on the front face of a particle and the atomic ratio of cobalt excelled [lithium secondary battery] in the charge-and-discharge cycle property extremely by using the multiple oxide of the lithium inside a particle, a larger lithium than the atomic ratio of cobalt, and cobalt as positive active material is obtained.

[0028] (Experiment 2) In this experiment, it investigated about the effectiveness at the time of applying this invention to the lithium secondary battery which uses the multiple oxide of a lithium and nickel as positive active material.

[0029] It replaced with cobalt hydroxide and nickel hydroxide was used, and except having heat-treated in the oxygen ambient atmosphere, like the experiment 1, the multiple oxide of a mutually different lithium and nickel was produced, and the presentation inside the particle front face shown in Table 2 and/or a particle used each of these multiple oxides as positive active material, and produced this invention cells A7-A12 and the comparison cells B12-B22. Subsequently, the charge-and-discharge cycle trial of the conditions same about each cell as experiment 1 was performed, and the charge-and-discharge cycle life and the maximum discharge capacity of each cell were calculated. A result is shown in Table 2.

[0030]

[Table 2]

電池	Li と Ni の原子比		充放電サイクル 寿命(回)	最大放電容量 (mAh/g)
	粒子内部	粒子表面		
A 7	1. 0	1. 1	1 4 7	1 8 1
A 8	1. 0	1. 2	1 4 6	1 8 2
A 9	0. 9	1. 0	1 4 4	1 8 0
A 10	0. 9	1. 1	1 4 4	1 8 0
A 11	0. 9	1. 2	1 4 2	1 8 0
A 12	1. 1	1. 2	1 4 3	1 8 2
B 12	0. 8	0. 8	6 5	1 6 3
B 13	0. 9	0. 9	1 2 2	1 8 0
B 14	1. 0	1. 0	1 2 9	1 8 2
B 15	1. 1	1. 1	1 3 4	1 8 4
B 16	1. 2	1. 2	1 3 4	1 8 5
B 17	1. 3	1. 3	1 3 3	1 8 5
B 18	1. 0	0. 8	1 2 8	1 8 0
B 19	1. 0	1. 3	1 2 9	1 7 9
B 20	1. 2	0. 9	1 3 2	1 8 3
B 21	1. 2	1. 0	1 3 3	1 8 1
B 22	1. 2	1. 1	1 3 2	1 8 1

[0031] As shown in Table 2, this invention cells A7-A12 have a long charge-and-discharge cycle life compared with the comparison cells B12-B22. This fact shows that the lithium secondary battery the lithium on the front face of a particle and the atomic ratio of nickel excelled [lithium secondary battery] in the charge-and-discharge cycle property extremely by using the multiple oxide of the lithium inside a particle, a larger lithium than the atomic ratio of nickel, and nickel as positive active material is obtained.

[0032] (Experiment 3) In this experiment, it investigated about the effectiveness at the time of applying this invention to the lithium secondary battery which uses the multiple oxide of a lithium, cobalt, and nickel as positive active material.

[0033] As multiple oxide synthetic powder, like the experiment 1, the multiple oxide of a lithium, mutually different cobalt, and mutually different nickel was produced, and the presentation inside the particle front face shown in Table 3 and/or a particle used each of these multiple oxides as positive active material, and produced this invention cells A13-A18 and the comparison cells B23-B33 except having used a lithium carbonate, cobalt hydroxide, and nickel hydroxide. In addition, all the mixed mole ratios of the cobalt hydroxide at the time of producing a multiple oxide and nickel hydroxide were set to 9:1. Subsequently, the charge-and-discharge cycle trial of the conditions same about each cell as experiment 1 was performed, and the charge-and-discharge cycle life and the maximum discharge capacity of each cell were calculated. A result is shown in Table 3.

[0034]

[Table 3]

電池	Liと、Co及びNiとの原子比		充放電サイクル寿命(回)	最大放電容量(mAh/g)
	粒子内部	粒子表面		
A13	1.0	1.1	152	138
A14	1.0	1.2	153	138
A15	0.9	1.0	153	132
A16	0.9	1.1	152	132
A17	0.9	1.2	152	133
A18	1.1	1.2	152	136
B23	0.8	0.8	87	119
B24	0.9	0.9	126	133
B25	1.0	1.0	136	139
B26	1.1	1.1	137	138
B27	1.2	1.2	135	136
B28	1.3	1.3	134	135
B29	1.0	0.8	134	136
B30	1.0	1.3	135	133
B31	1.2	0.9	135	135
B32	1.2	1.0	137	135
B33	1.2	1.1	135	135

[0035] As shown in Table 3, this invention cells A13-A18 have a long charge-and-discharge cycle life compared with the comparison cells B23-B33. This fact shows that the lithium secondary battery the atomic ratio with the lithium on the front face of a particle, cobalt, and nickel excelled [lithium secondary battery] in the charge-and-discharge cycle property extremely by using the multiple oxide of the lithium inside a particle, cobalt and a larger lithium and cobalt than an atomic ratio with nickel, and nickel as positive active material is obtained.

[0036] (Experiment 4) In this experiment, it investigated about the effectiveness at the time of applying this invention to the lithium secondary battery which uses the multiple oxide of a lithium, cobalt, nickel, and manganese as positive active material.

[0037] As multiple oxide synthetic powder, a lithium carbonate, cobalt hydroxide, nickel hydroxide, and a manganese dioxide are used, and it is made to be the same as that of experiment 1 except having heat-treated in the oxygen ambient atmosphere, The multiple oxide of a lithium, cobalt, mutually different nickel, and mutually different manganese was produced, and the presentation inside the particle front face shown in Table 4 and/or a particle used each of these multiple oxides as positive active material, and produced this invention cells A19-A24 and the comparison cells B34-B44. In addition, all the mixed mole ratios of the cobalt hydroxide at the time of producing a multiple oxide, nickel hydroxide, and a manganese dioxide were set to 1:7:2. Subsequently, the charge-and-discharge cycle trial of the conditions same about each cell as experiment 1 was performed, and the charge-and-discharge cycle life and the maximum discharge capacity of each cell were calculated. A result is shown in Table 4.

[0038]

[Table 4]

電池	Li と、Co、Ni 及び Mn との原子比		充放電サイクル 寿命 (回)	最大放電容量 (mA h/g)
	粒子内部	粒子表面		
A 19	1. 0	1. 1	1 4 5	1 8 1
A 20	1. 0	1. 2	1 4 7	1 8 2
A 21	0. 9	1. 0	1 4 4	1 7 9
A 22	0. 9	1. 1	1 4 5	1 8 0
A 23	0. 9	1. 2	1 4 5	1 8 0
A 24	1. 1	1. 2	1 4 5	1 8 1
B 34	0. 8	0. 8	6 7	1 6 3
B 35	0. 9	0. 9	1 2 4	1 8 0
B 36	1. 0	1. 0	1 2 7	1 8 2
B 37	1. 1	1. 1	1 3 3	1 8 2
B 38	1. 2	1. 2	1 3 6	1 8 4
B 39	1. 3	1. 3	1 3 2	1 8 4
B 40	1. 0	0. 8	1 3 0	1 8 1
B 41	1. 0	1. 3	1 2 9	1 8 2
B 42	1. 2	0. 9	1 3 2	1 8 2
B 43	1. 2	1. 0	1 3 3	1 8 3
B 44	1. 2	1. 1	1 3 2	1 8 3

[0039] As shown in Table 4, this invention cells A19-A24 have a long charge-and-discharge cycle life compared with the comparison cells B34-B44. This fact shows that the lithium secondary battery the atomic ratio with the lithium on the front face of a particle, cobalt, nickel, and manganese excelled [lithium secondary battery] in the charge-and-discharge cycle property extremely by using the multiple oxide of the lithium inside a particle, cobalt, nickel and a larger lithium and cobalt than an atomic ratio with manganese, and nickel, and manganese as positive active material is obtained.

[0040] Although that to which a particle front face and the interior of a particle mixed, heat-treated and produced the multiple oxide powder of this presentation which is two with which mean particle diameter differs as a multiple oxide of the same presentation was used in the above-mentioned experiments 1-4, also when mean particle diameter used the multiple oxide powder which is 5 micrometers as it was, it checked separately that the almost same result was obtained.

[0041] Although investigated in the above-mentioned experiments 1-4 about the effectiveness at the time of applying a multiple oxide with at least one sort of transition elements chosen from the group which consists this invention of a lithium, cobalt and nickel, and manganese to the lithium secondary battery used as positive active material Also about the lithium secondary battery which used other multiple oxides specified by this invention Each of lithiums on the front face of a particle of a multiple oxide, atomic ratios of a transition element, and the lithiums inside a particle and the atomic ratios of a transition element are set to 0.9-1.2, and the former atomic ratio is made larger than the latter atomic ratio. It checked separately that the lithium secondary battery which was extremely excellent in the charge-and-discharge cycle property was obtained.

[0042]

[Effect of the Invention] According to this invention, the lithium secondary battery which was extremely excellent in the charge-and-discharge cycle property is offered.